

Авторы:

Шадрина Олеся Андреевна

магистрант

ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет»

г. Улан-Удэ, Республика Бурятия

Научный руководитель:

Ханхасаева Сэсэгма Цыреторовна

д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник

ФГБУН «Байкальский институт природопользования СО РАН»,

ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет»

г. Улан-Удэ, Республика Бурятия

**ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
Fe₂O₃-ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ
В ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ**

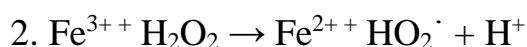
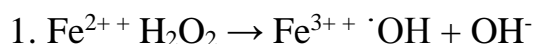
Аннотация: в данной статье исследована каталитическая активность Fe₂O₃-интеркалированных монтмориллонитов в фотоокислительной деструкции органических красителей. Показано, что материалы проявляют высокую каталитическую активность в фотоокислении красителей, а также являются очень стабильными (вымывание железа 0,12%). Установлено влияние физико-химических параметров (соотношения начальных концентраций пероксида водорода (ПВ) и красителя (Кр.), загрузка катализатора) на эффективность процесса фотоокисления. Определены оптимальные условия, при которых эффективность окисления красителей достигает 100%: соотношение [ПВ]/[Кр.], равное стехиометрическому (55 моль/моль) и содержание катализатора – 1,0 г/л. Уменьшение общего органического углерода после проведения реакции окисления составило 56,5%. Среднее значение квантового выхода равно 0,30 моль/Эйнштейн. Результаты проведенных исследований показывают, что Fe₂O₃-интеркалированные

монтмориллониты проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления красителей под действием ПВ и УФ-света, а также представляют большой интерес для использования их в процессах очистки сточных вод от органических загрязнителей.

Ключевые слова: монтмориллонит, краситель, пероксид водорода, системы фото-Фентона, фотокатализ, эффективность окисления.

В связи с развитием промышленности и ростом антропогенного воздействия на природную среду проблема загрязнения воды и воздуха достигает мирового масштаба. Одним из источников загрязнения природных водоемов являются сточные воды текстильного производства, содержащие органические красители. Для обезвреживания сточных вод используются как физические (испарение, дистилляция), биологические (адсорбция, десорбция), так и химические, фотохимические процессы. Они могут использоваться как по отдельности, так и в сочетании друг с другом для повышения эффективности очистки [1]. Выбор правильной системы должен осуществляться с учетом технических (эффективность окисления, простота установки) и экономических (инвестиционные и эксплуатационные расходы) факторов [2]. В последние десятилетия на смену традиционным методам обезвреживания приходят различные методы каталитического химического окисления, в частности, для очистки промышленных сточных вод [3]. Эффективным и экономичным методом обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные органические соединения, является каталитическое окисление в водной фазе с использованием в качестве окислителя воздуха (CWAO), озона или пероксида водорода (CWPO), позволяющие значительно снизить температуру и давление, при которых протекают процессы окисления органических загрязнителей [4]. В настоящее время в практике очистки сточных вод все более широкое применение находит пероксид водорода, обладающий рядом технологических преимуществ по сравнению с другими окислителями (высокая растворимость в воде, стабильность, возможность обработки воды в широком диапазоне температур,

простота аппаратного оформления) [5,6]. Значительный экологический эффект наряду с озоном и кислородом воздуха при использовании пероксида водорода обеспечивается прежде всего тем, что основными продуктами химических реакций, лежащих в основе процессов водоочистки, являются безвредные вещества: H_2O , CO_2 , O_2 [7]. Наиболее известными окислительными системами являются системы Фентона и фото-Фентона ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $h\nu$), высокая активность которых обусловлена генерированием гидроксильных радикалов: [8, 9]



Гидроксильные радикалы имеют высокие окислительные потенциалы ($E^0 = 2,32 \text{ V}$) и быстро окисляют органические соединения (R – органическое соединение, R_1 – продукт его окисления):



Окисление реагентом Фентона эффективно для деструкции многих токсичных органических соединений, содержащихся в сточных водах различных производств: фенола, азокрасителей, пестицидов, спиртов, органических кислот и т. д. [10]. Высокая эффективность систем фото-Фентона связана с фотолизом катионов Fe^{3+} : [11]



Данная реакция представляет собой дополнительный источник образования высокоактивных гидроксильных радикалов по сравнению с традиционной системой Фентона [12]. Гомогенные системы фото-Фентона широко применяются для эффективного удаления различных токсичных загрязнителей, но в свою очередь имеют ряд недостатков: необходимость проведения реакции при низких значениях pH; использование растворов с большими концентрациями Fe; удаление катализатора после проведения реакции окисления, что влечет за собой дополнительную стадию обработки, расход реактивов, и немаловажно, что при этом образуется большое количество гидроксидных осадков (железо сбрасывается в природную среду в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

В последние годы большое внимание уделяется разработке гетерогенных систем, катализаторами в которых могут быть нанесенные на твердый носитель различные железосодержащие материалы (гематит, магнетит, а также катионы железа), вызывающие каталитический распад пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов. Ввиду того, что железо нетоксично, и содержание его в природе велико, такие каталитические системы нашли широкое применение для окислительных процессов водоочистки. Роль матрицы при этом выполняют цеолиты, полимеры, активные угли или слоистые алюмосиликаты (глинистые минералы), благодаря тому, что это пористый и сравнительно недорогой природный материал. Введение ионов железа в глины может быть осуществлено различными методами. При ионном обмене катионов глины на катионы железа не удается получить материалы с высоким содержанием железа [13]. Более эффективными методами являются методы пропитки или интеркалирования полимерных катионов железа в межслоевое пространство глин. Данные материалы обладают большой удельной поверхностью и высоким содержанием железа, и представляют большой интерес как Фентоновские и фото-Фентоновские катализаторы для процессов очистки сточных вод [14].

Для получения Fe_2O_3 -интеркалированных монтмориллонитов был использован природный монтмориллонит (ММ) с химическим составом (масс,%): SiO_2 – 65.6, Al_2O_3 – 15.4, Fe_2O_3 – 2.0, FeO – 0.08, MnO < 0.01, MgO – 1.42, CaO – 1.18, Na_2O – 0.02, K_2O – 0.06, P_2O_5 < 0.03, TiO_2 – 0.16, H_2O – 14.31. Интеркаляты (Fe_2O_3 -ММ) были получены по методике [15]. Содержание железа в образцах, которое было определено на атомно-адсорбционном анализаторе (AAS Solaar M 6 спектрометр, Thermo Electron Corporation, Украина), составило от 41,7 до 52,5 мг/г [16]. Удельная поверхность полученных образцов определена методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ [17]) на установке ТермоСорб LP (Катакон, Новосибирск, Россия) [18]: для образца Fe_2O_3 -ММ(I) поверхность равна 107 м²/г, а для Fe_2O_3 -ММ(II) – 96 м²/г. Каталитические свойства Fe_2O_3 -ММ(I) и Fe_2O_3 -ММ(II) изучались в реакциях окисления под действием УФ-света ($\lambda=254$ нм) и пероксида водорода водных растворов

красителей [19]: Бромфеноловый синий (БФС), Метилловый зеленый (МЗ), Оранжевый Ж (ОЖ), Кислотный хром сине-черный (КХСЧ), Бромтимоловый синий (БТС), Кислотный черный (КЧ), Прямой чистый голубой (ПЧГ), Тропеолин-00 (Тр.00) и Метиленовый голубой (МГ) (рис. 1). Снижение концентрации красителей в реакции фиксировалось по изменению оптической плотности раствора, измеряемой на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies, USA) при максимальной длине поглощения соответствующего красителя.

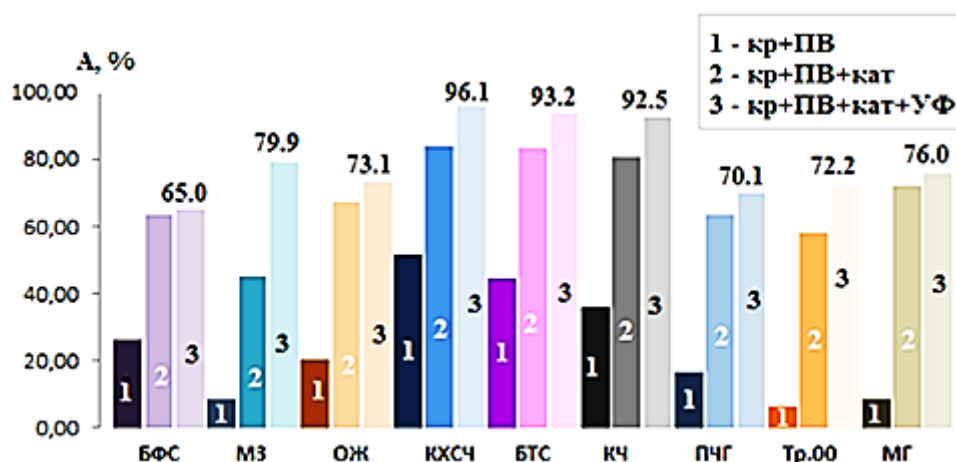


Рис. 1. Эффективность окисления красителей под действием ПВ и УФ-света

Согласно полученным данным, эффективность окисления таких красителей, как КХСЧ, БТС и КЧ составляла около 50% при дневном свете, а для растворов других красителей обесцвечивание варьировалось от 8,1 до 26,1%. При воздействии ПВ и катализатора эффективность окисления красителей составляла 63,2–83,8%. При дополнительном воздействии УФ-света эффективность возрастала до 65,0–96,1%. Для красителей БФС и МЗ эффективность фотоокисления находилась в диапазоне от 2,4 (БФС) до 9,5 (МЗ) раз по сравнению с окислением пероксидом водорода в водном растворе. Исходя из этого, для детальной оценки каталитической активности полученных катализаторов был выбран МЗ, так как именно в окислении данного красителя при введении $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MM}$ наблюдался наибольший каталитический эффект. Эксперименты были проведены на

катализаторах Fe_2O_3 -ММ(I) и Fe_2O_3 -ММ(II) при соотношении [ПВ]/[МЗ], равном стехиометрическому (55 моль/моль), которое требуется для полной минерализации красителя. Тестирование показало, что активнее и стабильнее себя проявил катализатор Fe_2O_3 -ММ(I), который характеризуется наибольшим содержанием железа и большей удельной поверхностью, а также в нем наблюдается наименьшее вымывание ионов железа в раствор (0.12%). Эффективность фотоокисления красителя МЗ в присутствии Fe_2O_3 -ММ(I) составила 95.5% за 30 минут при содержании катализатора – 5 г/л, ПВ/Кр. – 55 моль/моль, температура – 25°C.

Варьирование содержания катализатора (0.5 до 1.5 г/л) и подбор оптимального соотношения [ПВ]/[МЗ] в диапазоне от 0.50 до 1.75 показали, что при содержании катализатора, равном 1.0 г/л, и стехиометрическом (55 моль/моль) соотношении [ПВ]/[МЗ] эффективность окисления достигает максимальных значений (95,5%). Увеличение содержания катализатора выше 1,0 г/л приводило к уменьшению эффективности окисления, что вызвано увеличением мутности, приводящей к уменьшению дозы излучения, доступной для фото-Фентоновских процессов [11]. С увеличением мольного соотношения ПВ от 0,5 до 1,0 возрастает скорость образования гидроксильных радикалов, увеличивается как начальная скорость реакции, так и эффективность окисления МЗ. Соотношение [ПВ]/[МЗ] выше 55 моль/моль наоборот снижает эффективность окисления красителя, так как в этом случае протекают побочные реакции, приводящие к образованию малоактивного гидропероксидного радикала и молекулярного кислорода, активность которых в окислении органических соединений намного меньше, чем у гидроксильного радикала [11]. Анализ реакционного раствора после проведения реакции при оптимальных условиях на анализаторе Shimadzu TOC-L [20] показал, что уменьшение содержания общего органического углерода (ТОС) за 2 часа реакции составило 56.5%, что указывает на высокую степень минерализации красителя. Эффективность использования УФ-света была определена с помощью

химического актинометра триферриоксалата калия, и рассчитан квантовый выход [21]. Среднее значение квантового выхода составило 0.30 моль/Эйнштейн.

Выводы: Оценена каталитическая активность Fe_2O_3 -интеркалированных монтмориллонитов в окислении пероксидом водорода под действием УФ-света водных растворов красителей. Исходя из результатов проделанных экспериментов по оценке каталитической активности Fe_2O_3 -интеркалированных монтмориллонитов, можно заключить, что метод фотокаталитического окисления, осуществляемый при воздействии пероксида водорода и УФ-света, весьма перспективен, а полученные железосодержащие монтмориллониты подходят для применения их в качестве катализаторов в процессах очистки сточных вод от органических красителей.

Список литературы

1. Pillared Clays and Related Catalysts / J. Herney-Ramirez, L.M. Madeira, A. Gil, S.A. Korili, R. Trujillano, A.A. Vicente. – 2010.
2. Рахимов А.Т. Газоразрядный источник ультрафиолетового излучения или озона. Патент РФ №2285311 от 10.10.2016 / А.Т. Рахимов, В.Б. Саенко.
3. Casero I. Water / D. Sicilia, S. Rubio, D. Perez-Bendito // Res. 31 – 1997. – P. 1985.
4. Khatee AR Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton-like, elektro-Fenton and elektrocoagulation processes: a comparative study / V. Vatanpour, AR Amani Ghadim. – J. Hazard Mater. – 2009. – P. 1225–1233.
5. Daneshvar N. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂ / D. Salari, AR Khatee. – J. Photochem Photobiol A. – 2004. – P. 317–322.
6. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review / Eng. J Chem., M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu. – 284 (2016). – P. 582–598.
7. Rauf M.A. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. Desalination / M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee – 2011. – P. 13–27.

8. Zhang G. Aerobic SMBR/reverse osmosis system enhanced by Fenton oxidation for advanced treatment of old municipal landfill leachate / L. Qin, Q. Meng, Z. Fan, D. Wu. – *Bioresour Technol.* – 2013. – P. 261–268.

9. Khankhasaeva S.Ts. Effect of Parameters of the Fe³⁺/H₂O₂ Catalytic System on the Efficiency of Oxidative Destruction of Azo Dye Acid Chrome Dark Blue Russian Journal of Applied Chemistry / S.Ts. Khankhasaeva, D.V. Dambueva, E.Ts. Dashinamzhiлова. – 2012. – Vol. 85. – №7. – P. 1064–1069.

10. Yalfani MS. Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide / S. Contreras, F. Medina, J. Sueiras. – *Appl Catal B.* – 2009. – P. 519–526.

11. Barreca S., Colmenares JJV., Pace A., Orecchio S., Pulgarin C. Neutral solar photo-Fenton degradation of 4-nitrophenol on iron-enriched hybrid montmorillonite-alginate beads (Fe-MABs). *J Photochem Photobiol A*, 2014. – 282:33. – P. 402.

12. Torabi S.-F. Covalent attachment of cholesterol oxidase and horseradish peroxidase on perlite through silinization: activity, stability and co-immobilization / S.-F. Torabi, K. Khajeh, S. Ghasempur, N. Ghaemi // *J Biothechnol.* – 2007 – P. 111–120.

13. Ansari S.A. Potential applications of enzymes immobilized on/in nano materials: A review / S.A. Ansari, Q. Husain // *Biotechnol Adv.* – 2012. – P. 512–523.

14. Karimi A. Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO₂ / A. Karimi, F. Mahdizadeh, D. Salari, A. Niaei // 2011. – P. 148–153.

15. Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al,Fe-pillared clay: Catalytic behaviour and identification of the intermediates *J. of Hazardous Materials* / S.Ts. Khankhasaeva, D.V. Dambueva, E.Ts. Dashinamzhiлова, A. Gil, M.A. Vicente, M.N. Timofeeva. – 2015. – 253. P. 21–29.

16. Дашинамжилова Э.Ц. Влияние условий приготовления на каталитическую активность Fe-ММ при окислении водных растворов фенола / Э.Ц. Дашинамжилова, С.Ц. Ханхасаева // *Российский журнал прикладной химии.* – 2012. – Вып. 85. – №3. – С. 470–476.

17. Введение в фотохимию органических соединений / Г.О. Беккер [и др.]. – Л.: Химия, 1976. – 378 с.

18. Карнаухов А.П. Текстура дисперсных и пористых материалов. Адсорбция. – Новосибирск: Наука. – 1999. – С. 470.

19. Спицкий С.В. Фотокаталитическое обесцвечивание и снижение токсичности сточных вод, содержащих растворенные азокрасители: Дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02, 03.00.16. – СПб., 2003.

20. Гоголашвили Э.Л. Органический углерод в водах. Методы анализа и приборы / Э.Л. Гоголашвили, М.И. Нуриев // Энергетика Татарстана. – 2010. – №3. – С. 82–88.

21. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. – М.: МГУ, 1985. – 275 с.